

# 纤维素一步法制备乙醇酸工艺优化

李秀峥<sup>1,2,3</sup>, 白富栋<sup>1,2,3\*</sup>, 孙启梅<sup>1,2,3</sup>, 张雷<sup>1,2,3</sup>, 白毓黎<sup>1,2,3</sup>, 王鹏翔<sup>1,2,3</sup>

(1. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045;

2. 中国石化可降解材料及单体研发与应用重点实验室, 辽宁 大连 116045;

3. 大连市生物基单体及材料工程研究中心, 辽宁 大连 116045)

**摘要:**采用纤维素一步法制备了乙醇酸, 分别考察了催化剂种类、催化剂用量、反应温度、反应时间、初始 O<sub>2</sub> 压力对纤维素制备乙醇酸反应的影响; 利用液相色谱法对产物中乙醇酸含量进行了表征。研究发现, 当微晶纤维素用量为 0.5 g、磷酸水合物催化剂用量为 1.05 mmol、H<sub>2</sub>O 用量为 50 mL、初始 O<sub>2</sub> 压力为 0.2 MPa、反应温度为 180°C、反应时间为 1 h 时, 乙醇酸收率最高, 达到 47.0%。

**关键词:**乙醇酸; 纤维素; 磷酸水合物; 可降解; 单体; 合成工艺

中图分类号: TQ225.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0280-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.051

## Optimization of one-step synthesis process for glycolic acid from cellulose

LI Xiu-zheng<sup>1,2,3</sup>, BAI Fu-dong<sup>1,2,3\*</sup>, SUN Qi-mei<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Lei<sup>1,2,3</sup>,  
BAI Yu-li<sup>1,2,3</sup>, WANG Peng-xiang<sup>1,2,3</sup>

(1. Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China;

2. Sinopec Key Laboratory of Research, Development and Application of Degradable Materials and Monomers,

Dalian 116045, China; 3. Dalian Bio-based Monomer and Material Engineering Research Center,

Dalian 116045, China)

**Abstract:** Glycolic acid is synthesized from cellulose via one-step method, and the synthesis process is optimized. The influences of catalyst type, catalyst dosage, reaction temperature, reaction time and initial O<sub>2</sub> pressure on the synthesis of glycolic acid from cellulose are studied. The content of glycolic acid in the product is characterized by means of liquid chromatography. It is found that the yield of glycolic acid reaches 47.0%, the highest when the dosages of microcrystalline cellulose, phosphomolybdic acid hydrate catalyst and H<sub>2</sub>O are 0.5 g, 1.05 mmol and 50 mL, respectively, initial O<sub>2</sub> pressure is 0.2 MPa, reaction temperature is 180°C and reaction time is 1 h.

**Key words:** glycolic acid; cellulose; phosphomolybdic acid hydrate; degradable; monomer; synthetic process

乙醇酸又名羟基乙酸、甘醇酸, 分子式为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, 是分子结构最简单的脂肪族羧酸, 兼有醇和酸的化学性质, 在清洗剂、化妆品、日用品等方面有重要应用。除此之外, 乙醇酸还是可降解材料聚乙醇酸 (PGA) 与聚乳酸-羟基乙酸共聚物 (PLGA) 的单体<sup>[1]</sup>。PGA 与 PLGA 均具有良好的生物降解性、生物相容性, 在可降解手术缝合线、药物输送等医疗领域具有重要应用<sup>[2-3]</sup>。近年来, 随着国内外禁塑令的不断加码, 可降解材料迎来高速发展期。乙醇酸是可降解材料单体, 对其合成方法进行研究具有重要意义。

乙醇酸的合成方法主要有氯乙酸法<sup>[4-5]</sup>、甲醛羰基化法<sup>[6]</sup>、氰化法<sup>[7]</sup>、乙二醇选择性氧化法<sup>[8]</sup>、草酸电还原法<sup>[9]</sup>等, 还可通过草酸二甲酯加氢还原法合成乙醇酸甲酯<sup>[10-13]</sup>, 再水解为乙醇酸, 原料一般都来源于不可再生的化石能源。纤维素是自然界储量最丰富的天然高分子材料, 以纤维素为原料合成

乙醇酸, 能够实现由可再生资源出发制备乙醇酸从而为 PGA 及 PLGA 的全产业链生物可降解性提供可能。徐刚等<sup>[14-15]</sup>实现了纤维素在氧气气氛中钨催化剂催化下、甲醇超临界条件下一锅法转化为乙醇酸甲酯, 乙醇酸甲酯最高收率达 57.7%。中国科学院大连化学物理研究所<sup>[16-17]</sup>以碳水化合物或含碳水化合物的木质纤维为原料, 在金属催化剂催化下醇溶剂中制备乙醇酸酯。彭锦星等<sup>[18]</sup>以棉花类纤维素为原料, 与超临界甲醇反应得到了富含乙醇酸甲酯的液相产物。Zhang 等<sup>[19]</sup>以杂多酸催化剂催化纤维素及纤维素基生物质在水相中氧气氛围下得到了乙醇酸, 以 α-纤维素粉为原料, 收率为 49.3%。Li 等<sup>[20]</sup>使用同时具有酸性及氧化还原性的多金属氧酸盐 (POMs) 催化了纤维素直接转化为乙醇酸, 收率高达 52%。

纤维素在水相中氧气氛围下制备乙醇酸的反应操作简单, 安全性高。文献报道中并未就工艺条件

收稿日期: 2024-02-04; 修回日期: 2024-06-24

作者简介: 李秀峥 (1990-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向为生物基材料及单体研发, lixiuzheng.fshy@sinopec.com; 白富栋 (1981-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为生物基材料及单体研发, 通讯联系人, baifudong.fshy@sinopec.com。

对纤维素制备乙醇酸的影响进行研究。为了研究反应工艺条件对乙醇酸收率的影响,在不同工艺条件下进行了一系列试验,并采用液相色谱仪对产物中乙醇酸含量进行了分析。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料

微晶纤维素:100~200目,麦克林;高纯氧气:99.999%,大连大特气体有限公司;去离子水:自制,优普纯水/超纯水制造系统;磷钨酸水合物:分析纯,麦克林;钨硅酸水合物:分析纯,麦克林;磷钼酸水合物:分析纯,麦克林;硅钼酸溶液:分析纯,麦克林;乙醇酸标准样品:麦克林。

### 1.2 仪器

ME 104 电子天平, METTLER TOLEDO; E-100 高压反应釜,北京世纪森朗实验仪器有限公司; SHB-III 循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司; 1260 Infinity II 高效液相色谱仪, Agilent。

## 2 实验方法

### 2.1 水相体系中乙醇酸含量测定方法

采用液相色谱仪外标法进行乙醇酸含量测定,液相色谱条件为:采用 HPX-87H 柱(300×7.8 mm),检测器 RID,流动相为 10 mmol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 溶液,柱温 60℃,检测器温度 40℃,流速 0.5 mL/min,时间 30 min。

### 2.2 纤维素制备乙醇酸的工艺优化

称取微晶纤维素 0.5 g、一定量催化剂、水 50 mL 加入高压反应釜中,进行气密性测试。O<sub>2</sub> 置换 5 次后,充入 O<sub>2</sub> 至反应初始压力,在一定温度下反应一定时间,停止加热,降温至室温,将料液取出后进行过滤分离固液相,液相产物称重,取样进行液相色谱分析测定液相产物中乙醇酸含量,计算产物中乙醇酸质量。分别考察催化剂种类、催化剂用量、反应温度、反应时间、初始 O<sub>2</sub> 压力等不同工艺条件对乙醇酸收率的影响。

乙醇酸收率以质量收率计,如式(1)所示。

$$\text{收率}(\%) = \frac{\text{乙醇酸质量}}{\text{投入反应的纤维素质量}} \times 100\% \quad (1)$$

## 3 结果与分析

### 3.1 催化剂种类考察

为考察催化剂种类对纤维素制备乙醇酸产率的影响,进行了催化剂分别为磷钨酸水合物、钨硅酸水

合物、磷钼酸水合物、硅钼酸溶液的反应,催化剂用量为 0.75 mmol,反应温度为 180℃,反应时间为 1 h, O<sub>2</sub> 初始压力为 0.6 MPa(除特殊注明外,其余试剂用量、条件参数均参照 2.2 节,下同)。不同催化剂催化下乙醇酸产率如表 1 所示。从表 1 中可以看出,磷钨酸水合物、钨硅酸水合物、硅钼酸溶液对纤维素转化为乙醇酸反应催化效果较差,磷钨酸水合物、钨硅酸水合物催化下乙醇酸收率小于 1%,硅钼酸溶液催化下乙醇酸收率也仅为 4.1%。磷钼酸水合物催化剂对纤维素转化为乙醇酸有较优的催化效果,乙醇酸收率可达 35.6%。

表 1 不同催化剂条件下乙醇酸收率

催化剂	产物中乙醇酸含量/(g·g <sup>-1</sup> )	乙醇酸收率/%
磷钨酸	0.00007	0.7
钨硅酸	0.00005	0.5
磷钼酸	0.00367	35.6
硅钼酸	0.00042	4.1

### 3.2 催化剂用量考察

为了优化磷钼酸水合物催化剂的用量,分别进行了催化剂用量为 0.15 mmol、0.45 mmol、0.60 mmol、0.75 mmol、0.90 mmol、1.05 mmol、1.20 mmol 的反应,反应温度为 180℃,反应时间为 1 h, O<sub>2</sub> 初始压力为 0.6 MPa。

不同催化剂用量下乙醇酸收率如表 2 及图 1 所示。从图 1 中可以直观看出,随着磷钼酸水合物用

表 2 不同催化剂用量条件下乙醇酸收率

磷钼酸用量/mmol	产物中乙醇酸含量/(g·g <sup>-1</sup> )	乙醇酸收率/%
0.15	0.00105	9.9
0.45	0.00286	28.1
0.60	0.00322	31.1
0.75	0.00367	35.6
0.90	0.00437	43.6
1.05	0.00459	45.3
1.20	0.00475	46.4

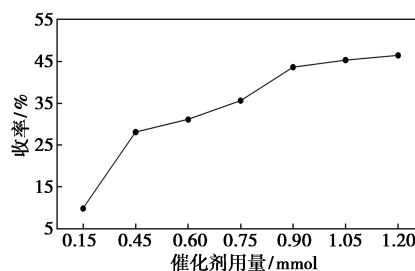


图 1 不同催化剂用量条件下乙醇酸收率

量从 0.15 mmol 增大到 1.20 mmol, 乙醇酸收率从 9.9% 增大到 46.4%, 说明磷钼酸水合物催化剂的用量对纤维素转化为乙醇酸的反应起重要作用。磷钼酸水合物用量达到 1.05 mmol 后, 再增大用量到 1.20 mmol 时, 对乙醇酸收率提高较小, 因此, 选择磷钼酸水合物用量为 1.05 mmol。

### 3.3 反应温度考察

为了考察反应温度对纤维素制备乙醇酸反应的影响, 分别进行了反应温度为 140℃、160℃、180℃、200℃ 的试验。磷钼酸水合物催化剂用量为 1.05 mmol, 反应时间为 1 h,  $O_2$  初始压力为 0.6 MPa, 不同反应温度下乙醇酸收率如表 3 及图 2 所示。从表 3 及图 2 中可以看出, 反应温度对乙醇酸收率影响较大。当反应温度为 140℃ 时, 乙醇酸收率仅为 6.9%; 当反应温度提高到 160℃ 时, 乙醇酸收率提升到了 24.9%; 反应温度提高到 180℃ 时, 乙醇酸收率提升到 45.3%; 而当反应温度继续提高到 200℃ 时, 乙醇酸收率反而降低到 26.2%。反应温度的升高有利于纤维素转化为乙醇酸, 但反应温度过高时, 可能会发生乙醇酸分解、聚合等副反应, 乙醇酸收率反而降低, 最佳反应温度为 180℃。

表 3 不同反应温度条件下乙醇酸收率

反应温度/℃	产物中乙醇酸含量/(g·g <sup>-1</sup> )	乙醇酸收率/%
140	0.00070	6.9
160	0.00250	24.9
180	0.00459	45.3
200	0.00265	26.2

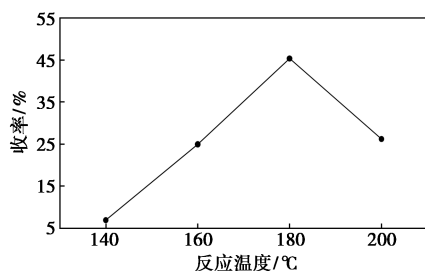


图 2 不同反应温度条件下乙醇酸收率

### 3.4 反应时间考察

为了考察反应时间的影响, 分别进行了反应时间为 0.5 h、1 h、1.5 h、2.0 h 的试验。磷钼酸水合物催化剂用量为 1.05 mmol, 反应温度为 180℃,  $O_2$  初始压力 0.6 MPa, 不同反应时间下乙醇酸收率如表 4 及图 3 所示。从表 4 及图 3 中可以看出, 纤维素转化为乙醇酸反应时间较短, 反应 0.5 h 后, 乙醇

酸收率即可达到 43.8%, 反应时间延长到 1 h 时, 乙醇酸收率为 45.3%。当反应时间继续延长, 可能是由于乙醇酸的分解、聚合等其他副反应的发生, 导致乙醇酸收率降低, 当反应时间延长到 2 h 时, 乙醇酸收率降低为 33.0%。因此, 最优反应时间为 1.0 h。

表 4 不同反应时间条件下乙醇酸收率

反应时间/h	产物中乙醇酸含量/(g·g <sup>-1</sup> )	乙醇酸收率/%
0.5	0.00438	43.8
1.0	0.00459	45.3
1.5	0.00374	36.8
2.0	0.00327	33.0

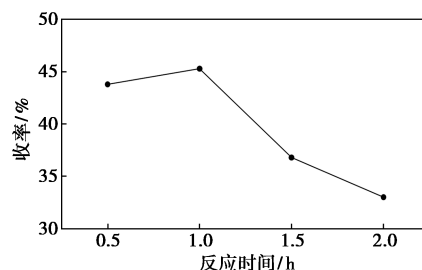


图 3 不同反应时间条件下乙醇酸收率

### 3.5 初始 $O_2$ 压力考察

纤维素制备乙醇酸的反应中存在氧化反应,  $O_2$  初始压力对乙醇酸的转化率有一定影响。为了考察  $O_2$  初始压力的影响, 分别进行了  $O_2$  初始压力为 0、0.2 MPa、0.4 MPa、0.6 MPa、0.8 MPa、1.0 MPa 的试验。磷钼酸水合物催化剂用量为 1.05 mmol, 反应温度为 180℃, 反应时间为 1 h, 不同  $O_2$  初始压力下乙醇酸收率如表 5 及图 4 所示。从表 5 及图 4 中可以看出,  $O_2$  气氛下,  $O_2$  压力为 0 时, 乙醇酸收率就达到 32.3%;  $O_2$  压力为 0.2 MPa 时, 乙醇酸收率提高到 47%; 当  $O_2$  压力为 0.2~0.6 MPa 时, 乙醇酸收率均为 45% 以上。当  $O_2$  压力继续增大时, 乙醇酸收率明显降低, 当  $O_2$  压力达到 1.0 MPa 时, 乙醇酸收率降低为 32.2%。 $O_2$  压力最优为 0.2 MPa, 此时, 乙醇酸收率为 47.0%。

表 5 不同  $O_2$  初始压力条件下乙醇酸收率

$O_2$ 初始压力/MPa	乙醇酸含量/(g·g <sup>-1</sup> )	乙醇酸收率/%
0	0.00309	32.3
0.2	0.00451	47.0
0.4	0.00453	45.7
0.6	0.00459	45.3
0.8	0.00342	35.3
1.0	0.00311	32.2

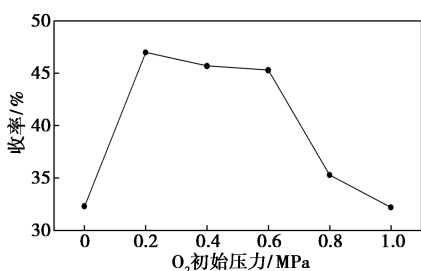


图4 不同O<sub>2</sub>初始压力条件下乙醇酸收率

纤维素在H<sub>2</sub>O中制备乙醇酸最优反应条件为:微晶纤维素0.5 g, 催化剂为磷钼酸水合物催化剂, 催化剂用量为1.05 mmol, H<sub>2</sub>O用量50 mL, O<sub>2</sub>初始压力为0.2 MPa, 反应温度为180℃, 反应时间为1 h。此时, 乙醇酸收率为47.0%。

## 4 结论

不同工艺条件下, 纤维素制备的乙醇酸收率不同, 其中, 在考察范围内, 催化剂种类及用量、反应温度对乙醇酸收率影响较大。磷钼酸水合物催化剂的适量使用能够极大提高乙醇酸收率。在最优工艺条件下, 乙醇酸收率达到47.0%。本试验研究探明了工艺条件对乙醇酸收率的影响规律, 对下一步进行纤维素制备乙醇酸机理研究及进一步提高乙醇酸收率具有重要意义。

## 参考文献

[1] 陈莉, 赵保中, 杜锡光. 聚羟基乙酸及其共聚物的研究进展[J]. 化工新型材料, 2002, 30(3): 11-15.  
 [2] 钱振超, 王睿, 龚润东. 聚乙醇酸的合成及其在生物医学领域的研究进展[J]. 塑料科技, 2023, 51(6): 118-123.  
 [3] 王佳欣, 肖二飞, 张龙, 等. 聚乳酸羟基乙酸的研究进展[J]. 合成纤维, 2023, 52(5): 1-5.  
 [4] 张培, 孟晓东. 用一氯乙酸生产乙醇酸的工艺: CN103450006B [P]. 2016-01-20.

(上接第279页)

[8] 刘紫薇, 徐欢, 徐雨晴, 等. 一种合成炔醇的简便方法[J]. 上饶师范学院学报, 2021, 41(3): 38-40, 84.  
 [9] 王南, 李果, 王林生, 等. 联产四甲基癸炔二醇和二甲基己炔醇的方法: CN113880690A [P]. 2022-01-04.  
 [10] 齐建国, 周全凯, 金凤龙. 一种合成癸炔二醇的工艺: CN102964216A [P]. 2013-03-13.  
 [11] 王南. 一种炔醇生产中废氢氧化钾液的处理方法: CN111268696B [P]. 2022-09-09.  
 [12] 高远明. 乙二醇合成工艺的改进[J]. 四川化工, 1997, (S4): 24-27.  
 [13] 王正坤, 黎四芳. 双分子表面活性剂癸炔二醇的绿色合成[J]. 化工进展, 2023, 42(S1): 400-410.  
 [14] 刘栋昌, 李世模. 酮的乙炔化反应的化学平衡[J]. 成都科技大学学报, 1993, (6): 31-39.

[5] 袁彩彩. 乙醇酸及聚乙醇酸的合成研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.  
 [6] 魏世康. 降低合成气制乙醇酸装置甲醇消耗的探讨[J]. 能源化工, 2016, 37(6): 32-38.  
 [7] 李长英. 一种制备固体羟基乙酸的方法: CN106588625A [P]. 2017.  
 [8] 赵颖. 乙二醇部分催化氧化制羟基乙酸的工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.  
 [9] Sadakiyo M, Hata S, Cui X, et al. Electrochemical production of glycolic acid from oxalic acid using a polymer electrolyte alcohol electro-synthesis cell containing a porous TiO<sub>2</sub> catalyst [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 2045-2322.  
 [10] 穆仕芳, 尚如静, 魏灵朝, 等. 草酸二甲酯选择性加氢非硅催化体系分析[J]. 现代化工, 2016, 36(10): 34-37.  
 [11] 穆仕芳, 尚如静, 魏灵朝, 等. 煤制乙二醇产业链衍生产品分析[J]. 现代化工, 2018, 38(1): 12-17.  
 [12] Cheng S, Meng T, Mao D S, et al. Ni-modified Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate [J]. Nanomaterials, 2022, 12(3): 407.  
 [13] Luo Z W, Xu X F, Dong G L, et al. Regulating mesopore structures of support toward enhanced selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate on Ag catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450(4): 2-12.  
 [14] Xu G, Wang A, Pang J, et al. Chemocatalytic conversion of cellulosic biomass to methyl glycolate, ethylene glycol, and ethanol [J]. ChemSusChem, 2017, 10(7): 1390-1394.  
 [15] 徐刚. 超/亚临界流体中纤维素转化过程基础研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.  
 [16] 王爱琴, 徐刚, 张涛, 等. 一种碳水化合物制备乙醇酸酯的方法: CN105622419A [P]. 2016-06-01.  
 [17] 郑明远, 赵宇, 姜宇, 等. 一种碳水化合物制备乙醇酸酯的方法: CN108129320A [P]. 2018-06-08.  
 [18] 彭锦星, 刘新媛, 鲍振博. 一种棉花类纤维素制取富含乙醇酸甲酯液体的方法: CN112409170A [P]. 2021-02-26.  
 [19] Zhang J Z, Liu X, Sun M, et al. Direct conversion of cellulose to glycolic acid with a phosphomolybdic acid catalyst in a water medium [J]. ACS Catalysis, 2012, 2(8): 1698-1702.  
 [20] Li Z H, Yi X H, Wang Q W, et al. Selective production of glycolic acid from cellulose promoted by acidic/redox polyoxometalates via oxidative hydrolysis [J]. ACS Catalysis, 2023, 13(7): 4575-4586. ■

[15] 徐宏祥. 有机废水的煤吸附净化机理研究[M]. 北京: 中国矿业大学出版社, 2022: 71-72.  
 [16] 詹文毅, 江国庆, 姜国民, 等. 紫外分光光度法直接测定常量硫酸根[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(2): 159-162.  
 [17] 刘晓敏, 邓先伦, 王国栋, 等. 活性炭对正丁烷的吸附动力学研究[J]. 功能材料, 2012, 43(4): 476-479, 483.  
 [18] Evgeny B, Federico T L, Trevor H. Mechanism of degradation of propargyl alcohol by acid-catalysed hydrolysis and corrosion inhibition efficiency of propargyl alcohol intermediates for carbon steel in hydrochloric acid [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 272(1): 125048.  
 [19] Arlen A G, Wilhelm P. Occurrence and fate of TMDD in wastewater treatment plants in Germany [J]. Water Research, 2011, 45(16): 5313-5322. ■